

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-154478

(43)Date of publication of application : 14.08.1985

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 59-010783

(71)Applicant : NIPPON TELEGR &amp; TELEPH CORP &lt;NTT&gt;

(22)Date of filing : 24.01.1984

(72)Inventor : TOBISHIMA SHINICHI  
YAMAKI JUNICHI  
OKADA TAKESHI

## (54) ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain electrolyte for lithium secondary battery having high conductivity and in which a lithium electrode shows good charge-discharge performance by using a mixed solvent of at least one of cyclic or non-cyclic ether and at least one of high dielectric cyclic or non-cyclic ester having  $>S=O$  group as organic solvent of lithium salt.

CONSTITUTION: Cyclic or non-cyclic ether is at least one of organic solvents selected from tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane, 2-methyltetrahydrofuran, 1,2-diethoxyethane, or 1,3-dioxolane. At least one of dimethylsulfoxide or sulfolane is effectively used as high dielectric cyclic or non-cyclic non-proton ester having  $>S=O$  group. Mixing ratio of the ether and ester having  $>S=O$  group is preferably limited to 1:9 ~ 9:1. When the ether is increased exceeding this limit, conductivity is decreased. When the ether is decreased exceeding the limit, charge-discharge performance is decreased. Preferable mixing ratio is about 5:5.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-154478

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 10/40

識別記号 庁内整理番号  
8424-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 リチウム二次電池用電解液

⑯ 特 願 昭59-10783

⑰ 出 願 昭59(1984)1月24日

⑱ 発 明 者 高 島 真 一 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地日本電信電話  
公社茨城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 山 木 準 一 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地日本電信電話  
公社茨城電気通信研究所内

⑳ 発 明 者 岡 田 武 司 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地日本電信電話  
公社茨城電気通信研究所内

㉑ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉒ 代 理 人 弁理士 雨宮 正季

#### 明細書

##### 発明の名称

リチウム二次電池用電解液

##### 特許請求の範囲

(1) リチウム塩を有機溶媒に溶解させたリチウム電池用電解液において、前記有機溶媒として、環状あるいは非環状のエーテルの一種以上と、 $S=O$ 基を有する高誘電率環状あるいは非環状非プロトン性エステル的一种以上との混合溶媒を用いたことを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

(2) 有機溶媒として、テトラヒドロフランあるいは1,2-ジメトキシエタン的一种以上と、スルホランあるいはジメチルスルホキシドの一種以上との混合溶媒を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用電解液。

##### 発明の詳細な説明

##### (発明の技術分野)

本発明はリチウム電池に用いる電解液に関するものである。

##### (発明の背景)

リチウムを負極活性物質として用いる電池は小型・高エネルギー密度を有する電池として研究されているが、その二次化が大きな問題となっている。

二次化が可能な正極活性物質として、 $VO_2$ 、 $VO_2$ 等の金属酸化物、 $TiS_2$ 、 $VS_2$ 等の層状化合物が、 $Li$ との間でトポケミカルな反応をする化合物として知られており、現在までチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブウム、タングステン、バナジウムの硫化物、セレン化物、テルル化物を用いた電池(米国特許第4,089,052号明細書参照)等が開示されている。

しかしながら、このような二次電池用正極活性物質の研究に比して、 $Li$ 極の充放電特性に関する研究は充分とはいえず、リチウム二次電池実現のためには、充放電効率及びサイクル寿命等の充放電

特性の良好な電解液の探査が重大な問題となっている。Li極の充放電効率を向上させる試みとしては、 $\text{LiClO}_4$  / プロピレンカーボネイトにニトロメタン、 $\text{SO}_2$  などの添加剤を加える試み [Electrochimica Acta, Vol. 22, 第75頁～第83頁 (1977)]

等が行われているが、必ずしも充分とは言えず、さらに特性の優れたリチウム二次電池用電解液が求められている。

#### 〔発明の概説〕

本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は、導電率が高く、かつLi極の充放電特性の優れたリチウム二次電池用電解液を提供することにある。

したがって、本発明によるリチウム二次電池用電解液は、リチウム塩を有機溶媒に溶解させたリチウム電池用電解液において、前記有機溶媒として、環状あるいは非環状のエーテルの一種以上と、 $>\text{S}=\text{O}$  基を有する高誘電率環状あるいは非環状非プロトン性エステル的一种以上との混合溶媒を

用いたことを特徴とするものである。

本発明によれば、リチウム塩を有機溶媒に溶解した電解液に、前記有機溶媒として、環状あるいは非環状のエーテルと、 $>\text{S}=\text{O}$  基を有する高誘電率環状あるいは非環状非プロトン性エステルの混合溶媒を用いることにより、導電率が高く、Li極の充放電特性が良好なリチウム二次電池用非水電解液を提供することができる。

#### 〔発明の具体的説明〕

本発明を更に詳しく説明する。

リチウム電池はリチウムを負極活性物質とし、電気化学的に活性で、かつ $\text{Li}^+$ イオンと可逆的な電気化学反応を行う物質を正極活性物質とする電池であるが、本発明によれば、リチウム塩を有機溶媒に溶解した電解液の有機溶媒として、環状あるいは非環状のエーテルと、 $>\text{S}=\text{O}$  基を有する高誘電率環状あるいは非環状非プロトン性エステルの混合溶媒を用いる。

本発明による前述の環状あるいは非環状のエー

テルは基本的に限定されるものではないが、たとえばテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジエトキシエタン、1,3-ジオキソランから選択された1種以上の有機溶媒であることができる。

また、このような環状あるいは非環状エーテルに混合される $>\text{S}=\text{O}$  基を有する高誘電率環状あるいは非環状非プロトン性エステルは、前述のエーテルと同様に基本的に限定されるものではない。たとえば、ジメチルスルホキシド、スルホランの一種以上を有効に用いることができる。

前述のエーテルおよび $>\text{S}=\text{O}$  基を有するエステルとの混合比は、好ましくは1 : 9 ~ 9 : 1 であるのがよい。この範囲を外れると、すなわちエーテルが多すぎると、導電率が悪くなる虞を生じ、またエーテルが少なすぎると、充放電効率が低下する虞があるからである。最も好ましくは5 : 5 付近である。

さらに、溶質であるリチウム塩は、従来この主の電解液に用いられるものであれば、いかなるも

のでもよい。例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$  から選択された1種以上のような、一般に非水電解液の溶質として用いられるリチウム塩を有効に用いることができる。

リチウム二次電池用電解液に要求される特性は導電率が高く、かつLiの充放電効率が高いことである。上述したようなエーテルは、Liと比較的反応し難く、低電流におけるLiの充放電効率の向上には効果的であるが、誘電率が低く、導電率は低い。また、 $>\text{S}=\text{O}$  基を有するエステルは、 $>\text{S}=\text{O}$  の分極により誘電率が高く、導電率が高いが、二重結合を有するため、Liとの反応性が大きくLiの充放電効率は低い。

ところが、後述の実施例に示すように、エーテルと $>\text{S}=\text{O}$  基とを有するエステルを混合することにより、両者の利点のみが加算され、導電率が高く、かつLiの充放電効率も高くすることができる。

次に、本発明の実施例を説明する。

## 実施例 1

Pt極を作用極、対極にLiを参照電極としてLiを用いた電池を組み、Pt極上にLiを析出させることにより、Li極の充放電特性を測定した。

電解液には1.モル/lの  $\text{LiClO}_4$  をテトラヒドロフランとスルホランの1:1体積比混合溶媒に溶解させたものを用いた。この電解液の導電率は  $5.2 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であり、1M  $\text{LiClO}_4$  - テトラヒドロフラン単独溶媒系電解液の導電率 ( $4.0 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) より高かった。

測定は、まず0.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で20分間、Pt極上にLiを析出させ充電した後、0.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流でPt極上に析出したLiを $\text{Li}^+$ イオンとして放電するサイクル試験を行った。充放電効率はPt極の電位の变化より求め、Pt極上に析出したLiを $\text{Li}^+$ イオンとして放電させるのに要した電気量との比から算出した。

第1図はLi極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中、(a)は本発明の電解液を用いた場合の充放電特性を示したものであり、

ドロフランを用いた場合のLiの充放電特性を示したものである。

第2図から判る様に、単独系(b)に比べて、本発明による混合系(a)は明らかに充放電特性が向上している。

## 実施例 3

電解液として、1モル/lの  $\text{LiClO}_4$  を1, 2-ジメトキシエタンとスルホランの1:1の体積比混合溶媒に溶解したものを用いた以外は実施例1と同様にして、Liの充放電特性を測定した。

第3図はLi極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図である。第3図より明らかなように、本発明による電解液を用いることにより、良好な充放電特性を与えることができる。

## 実施例 4

電解液として、1.モル/lの  $\text{LiClO}_4$  を1, 2-ジメトキシエタンとジメチルスルホキシドの1:1体積比混合溶媒に溶解したものを用いた以外

(b)は参考例の2M  $\text{LiClO}_4$  / テトラヒドロフランを用いた場合のLiの充放電特性を示したものである。

第1図から判る様に、単独系(b)に比べて、本発明による混合系(a)は、明らかに充放電特性が向上している。

## 実施例 2

電解液として1モル/lの  $\text{LiClO}_4$  をテトラヒドロフランとジメチルスルホキシドの1:1体積比混合溶媒に溶解したものを用いた以外は実施例1と同様にしてLiの充放電特性を測定した。この電解液の導電率は  $15.1 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であり、1M  $\text{LiClO}_4$  - テトラヒドロフラン単独溶媒系電解液の導電率 ( $4.0 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) より高かった。

第2図はLi極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中、(a)は本発明の、蒸気電解液を用いた場合であり、(b)は本発明の効果を参考例として1M  $\text{LiClO}_4$  / テトラハイ

は実施例1と同様にしてLiの充放電特性を測定した。

第4図は上記電解液を用いた場合のLiの充放電効率とサイクル数の関係を示す図である。第4図より明らかなように、本発明による電解液を用いることにより、良好な充放電特性を与えることができる。

## (発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、リチウム塩を溶質として有機溶媒に溶解させた非水電解液において、前記有機溶媒として、環状あるいは比環状のエーテルと、5-0基を有するエステルを混合したものを用いることにより、導電率が高く、かつLiの充放電特性の優れたリチウム二次電池用非水電解液を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

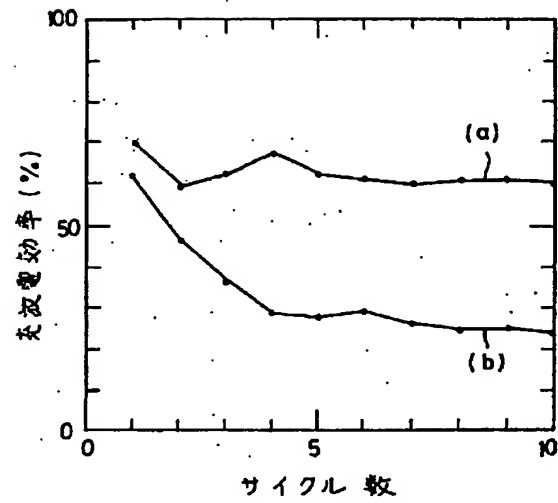
第1図から第4図は本発明による電解液を用い

第1図

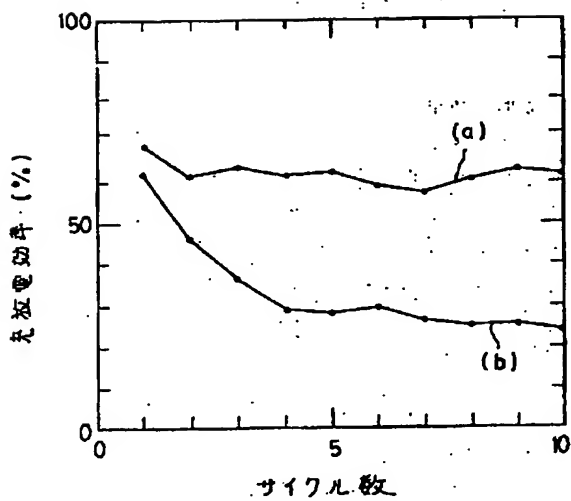
た場合の11極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図である。

出願人代理人

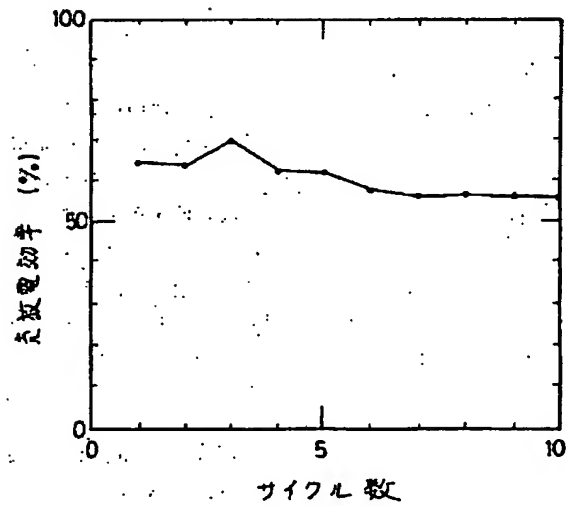
南 宮 正 季



第2図



第3図



第4図

